



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97121290.2

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163877C

[22] 申请日 1997. 10. 31 [21] 申请号 97121290.2

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 1 [33] JP [31] 305470/1996

[71] 专利权人 太阳诱电株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 富泽祐寿 藤井彻 浜田惠美子

审查员 曹文才

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

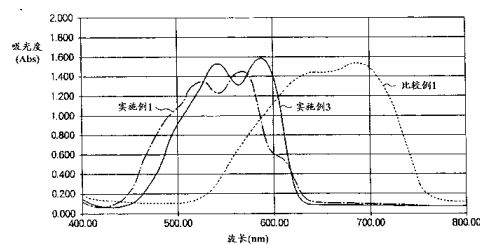
代理人 章鸣玉

权利要求书 6 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称 光信息记录媒体

[57] 摘要

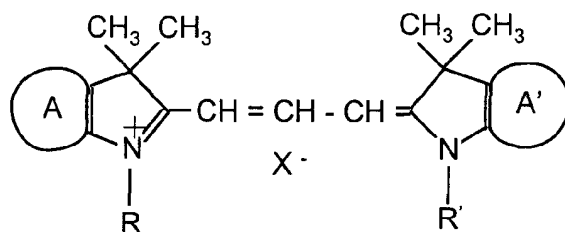
本发明提供了利用 DVD-R 用的激光波长进行记录以及再现的光信息记录媒体。这种光信息记录媒体所用的选自波长为 620nm-690nm 的激光的折光率 n 在 $1.6 < n < 4.0$ 的范围, 消光系数 k 在 $0.01 < k < 0.45$ 的范围。光信息记录媒体具有包含色素层的光干扰层, 通过可见紫外分光光度计测定出该色素层的最大吸收峰波长以及第 2 大吸收峰波长在 500-655nm 的范围内。色素层的色素为三甲炔花青染料。



1. 一种光信息记录媒体，其特征在于，它是一种基板上具有包含色素层的光干扰层的光信息记录媒体，该色素层中包含花青染料，该光干扰层能利用选自
5 波长为 620nm-690nm 范围内的激光进行记录以及再现，选自该光干扰层的该波长范围的激光的折光率 n 为 1.6-4.0，消光系数 k 为 0.01-0.45，而且该光干扰层通过可见紫外分光光度计测得的最大吸收峰波长以及第 2 大吸收峰波长在 500nm-655nm 的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体，其中的色素层含有 1 种或多种三
10 甲炔花青染料。

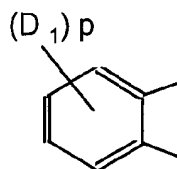
3. 如权利要求 2 所述的光信息记录媒体，其中的三甲炔花青染料为下列通式[化 1]表示的化合物，



[化 1]

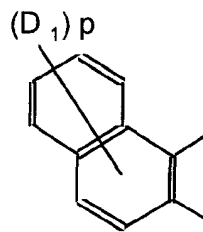
15

A 可以用下列通式[化 2] -[化 5]中的任何一个表示；

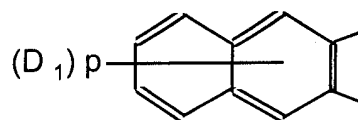


[化 2]

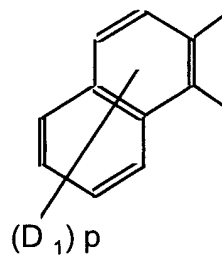
20



[化 3]

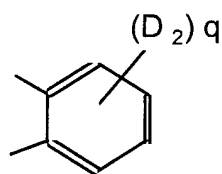


[化 4]

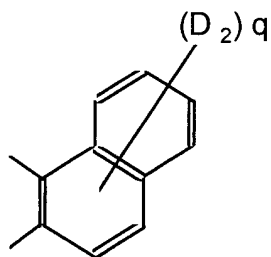


[化 5]

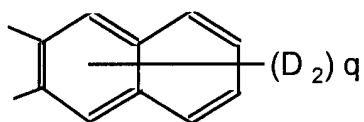
A' 可以用下列通式[化 6]-[化 9]中的任何一个表示;



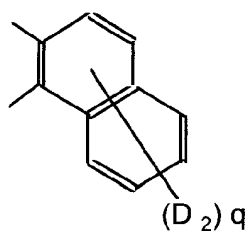
[化 6]



[化 7]



[化 8]



[化 9]

- 5 A 和 A' 可以是同种化合物也可以是不同种化合物, 但 D₁ 和 D₂ 分别表示选自氢原子、烷基、烷氧基、羟基、卤原子、羧基、烷氧基羰基、烷基羧基、烷基羟基、芳烷基、链烯基、烷基酰胺基、烷基氨基、烷基磺酰胺基、烷基氨基甲酰基、烷基氨磺酰基、烷基磺酰基、苯基、氰基、酯基、硝基、酰基、烯丙基、芳基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、苯基偶氮基、吡啶并偶氮基、烷基羰基氨基、磺酰胺基、氨基、烷基磺酸基、硫氰基、巯基、氯磺酸基、烷基甲亚胺基、烷基氨基磺酸基、乙烯基以及磺酸基的取代基, 两者可以同种也可以不同种, p 和 q 表示取代基的个数, 分别为 1 或大于 1 的整数; R 和 R' 表示取代或不取代的选自烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羧基、烷氧基、烷基羟基、芳烷基、链烯基、烷基酰胺基、烷基氨基、烷基磺酰胺基、烷基氨基甲酰基、烷基氨磺酰基、羟基、卤原子、烷基烷氧基、卤代烷基、烷基磺酰基、金属离子或与烷基结合的烷基羧基或烷基磺酰基、苯基、苄基以及烷基苯基的取代基, 两者可以同种也可以不同种; X⁻表示选自卤原子、PF₆⁻、SbF₆⁻、H₃PO₄、高氯酸、氟硼酸、苯磺酸、甲苯磺酸、烷基磺酸、苯羧酸、烷基羧酸、三氟甲基羧酸、高碘酸以及 SCN⁻等的阴离子。
- 10
- 15

4. 如权利要求 3 所述的光信息记录媒体, 其中的三甲炔花青染料为环式结构 A 和 A' 互不相同的非对称型三甲炔花青染料。

20

5. 如权利要求 3 所述的光信息记录媒体, 其中的色素层包含三甲炔花青染料, 三甲炔花青染料为上述通式[化 2]或[化 3]与上述通式[化 6]或[化 7]组成的化合物。

6. 如权利要求 5 所述的光信息记录媒体, 其中上述通式[化 2]或[化 3]中的 D₁与上述通式[化 6]或[化 7]中的 D₂都为氢原子。

25

7. 如权利要求 5 所述的光信息记录媒体, 其中上述通式[化 2]或[化 3]中的 D₁为低级烷基、p 为 1、上述通式[化 6]或[化 7]的 D₂为氢原子或低级烷基、q 为 1。

8. 如权利要求 5、6 或 7 所述的光信息记录媒体, 其中三甲炔花青染料为上述通式[化 2]与上述通式[化 6]组成的化合物。

9. 如权利要求 6 或 7 所述的光信息记录媒体, 其中的 R、R' 分别为同种或不

30

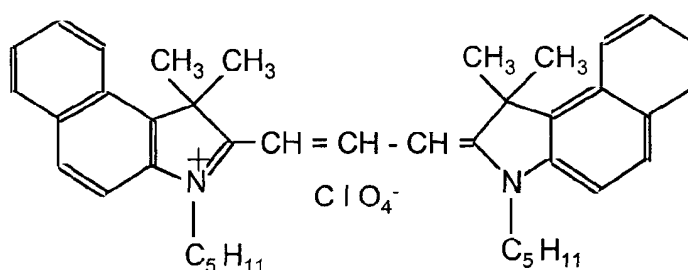
同种的低级烷基。

10. 如权利要求 8 所述的光信息记录媒体, 其中的 R、R' 分别为同种或不同种的低级烷基。

11. 如权利要求 9 所述的光信息记录媒体, 其中的 X 为高氯酸的阴离子或碘原子的阴离子。

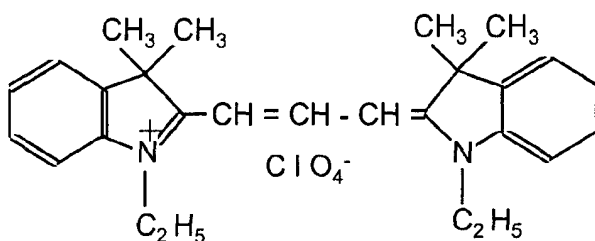
12. 如权利要求 10 所述的光信息记录媒体, 其中的 X 为高氯酸的阴离子或碘原子的阴离子。

13. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体, 其中的色素层包含三甲炔花青染料, 三甲炔花青染料是分别以下述通式[化 10]和下述通式[化 11]表示的化合物以 25: 75 的重量比混合而成的混合物。



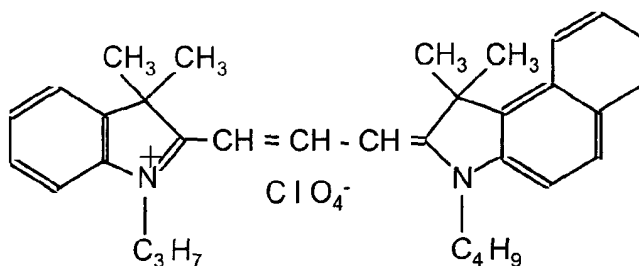
[化 10]

15



[化 11]

14. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体, 其中的色素层包含三甲炔花青染料, 三甲炔花青染料是以下述通式[化 12]表示的化合物。



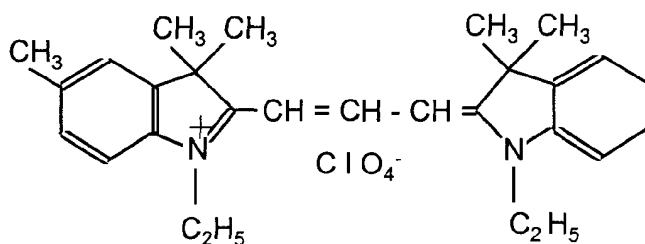
[化 12]

15. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体，其中的色素层包含三甲炔花青染料，三甲炔花青染料是分别以上述通式[化 12]和上述通式[化 10]表示的化合物
5 以 75: 25 的重量比混合而成的混合物。

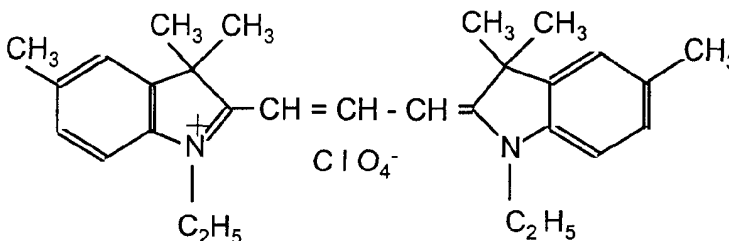
16. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体，其中的色素层包含三甲炔花青染料，三甲炔花青染料是以上述通式[化 10]表示的化合物。

17. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体，其中的色素层包含三甲炔花青染料，三甲炔花青染料是以下述通式[化 13]或[化 14]表示的化合物。

10



[化 13]

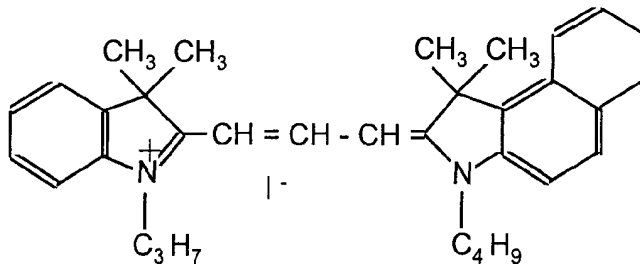


[化 14]

15

18. 如权利要求 1 所述的光信息记录媒体，，其中的色素层包含三甲炔花青染料，三甲炔花青染料是以下述通式[化 15]表示的化合物。

20



[化 15]

19. 如权利要求 3-7 或 13-17 中的任何一项所述的光信息记录媒体，其中具有金或铝的反射层。

20. 如权利要求 8 所述的光信息记录媒体，其中具有金或铝的反射层。

21. 如权利要求 9 所述的光信息记录媒体，其中具有金或铝的反射层。

5 22. 如权利要求 10 所述的光信息记录媒体，其中具有金或铝的反射层。

23. 如权利要求 11 所述的光信息记录媒体，其中具有金或铝的反射层。

24. 如权利要求 12 所述的光信息记录媒体，其中具有金或铝的反射层。

光信息记录媒体

5 技术领域

本发明涉及特别利用 DVD-R 等短波长范围的激光，通过可能的加热方式对光信息进行记录以及再现的追踪型光信息记录媒体。

背景技术

10 CD-R 作为一种记录、再现文字、图形等图像和映像或声音等资料的手段为大众所知。现在的 CD-R 以波长在 770nm-830nm 的激光的吸光度和光学系数（特别是折光率 n 、消光系数 k ）为基准，选择、使用对应于 770nm-830nm 的激光能进行记录以及再现的记录材料。例如使用将五甲炔花青染料作为色素层的光盘。

15 但是，最近出现了利用比 CD-R 中使用的激光的波长更短的，例如利用 620nm-690nm 的红色激光进行高密度记录以及再现的 DVD-R（数字式可录影碟或数字式通用可录光盘）等，它们正作为担负下一个时代的媒体逐渐被人们使用。

20 但是，就这些能进行记录以及再现的波长范围不同的 CD-R 和 DVD-R 而言，对前者所用的记录材料的的选择标准并不能单纯地用于后者，用于 DVD-R 的记录材料应该有其自身独特的选择标准。

即由于作为追踪型光信息记录媒体的 CD-R 是利用波长 770-830nm (λ_1) 的半导体激光来进行记录以及再现的，所以在透明基板上形成具有追踪可能性色素层的光干扰层时，为确保记录前后确切的反射率（70% 以上）和调制率，上述
25 λ_1 的光干扰层的光学系数，特别是折光率 n 和消光系数 k 较好的是在 $1.6 < n < 4.0$, $0.01 < k < 0.2$ 的范围内。前者如果在此范围之外，在记录再现波长的范围内记录后的反射率就不能保持在 65% 以上；后者如果在此范围之外，不仅不能确保反射率，还由于记录的灵敏度过高，使信号不能被正确记录。为使上述的 n , k 满足较好的范围，光干扰层的最大吸收波长 λ_2 较好的是在 600-750nm
30 的范围内。但是，因为上述的 DVD-R 进行的记录以及再现是通过比 770nm 更短的 620-690nm (λ_2) 的波长完成的，所以上述 CD-R 中使用的在较好范围内的 n , k 对于 DVD-R 并不适合，其记录材料也不能在 DVD-R 中进行记录以及再现，不能将这种记录材料选作对应于波长 λ_2 ，具有确切的光学系数的记录材料使用。

35

发明内容

本发明的第 1 个目的是提供使用了能正确选择对应于 DVD-R 的记录以及

再现用的短波长激光的光学系数以及最大吸收波长的记录材料的光信息记录媒体。

本发明的第2个目的是提供通过对色素结构的选择,能够对具有合适的光学系数的记录材料进行选择的光信息记录媒体。

- 5 本发明的第3个目的是提供通过多种色素的并用,能够对具有合适的光学系数的记录材料进行选择的光信息记录媒体。

本发明的第4个目的是提供通过对光学系数的选择或调整,能够对记录敏感度进行调整的光信息记录媒体。

- 10 本发明的第5个目的是提供为了调整光学系数,不使用其他添加剂,而是抑制记录时的蓄热,使记录时的光信息不稳定性降低的光信息记录媒体。

本发明者们为解决以上的问题作了认真地研究,其结果为在波长620nm-690nm的范围内,假设折光率 n 为1.6-4.0,消光系数 k 为0.01-0.45,可以得到反射率模拟图1、2(波长为620nm时)、图3、4(波长为690nm时)(根据《染料与药品》第37卷第7号1992中记载的技术计算出的)。

- 15 从以上结果可看出,由于作为CD-R的记录材料用于追踪时的反射率被限制在70%以上,所以消光系数 $k = 0.45$ 时,就不能确保足够的反射率,但因为DVD-R中同样的反射率较好的为45%,例如膜厚一般不大于110nm,较好的是不大于90nm的范围内,即使 $k = 0.45$ 也可以进行记录。

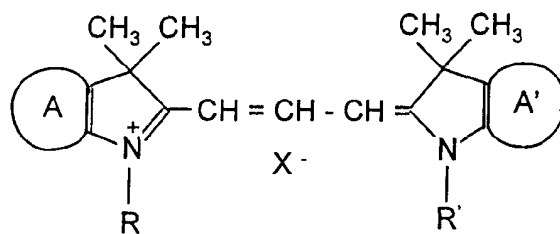
- 20 以上的模拟图是对没有槽的基板上的膜进行测试而得到的,但实际的光盘上有沟纹,反射率会略有下降。但即使考虑了由于这些沟纹而引起的干扰,因为上述模拟图中存在反射率(大于40%的反射率)的空白,所以仍然有实用价值。

- 25 本发明者们在具有对应于620nm-690nm的波长的光学系数的材料中运用了三甲炔花青染料,使最大吸收波长以及第2大吸收波长出现在500nm-655nm之间,从而完成了本发明。

- 30 所以,本发明提供了(1)基板上具有包含色素层的光干扰层的光信息记录媒体,该色素层中含有花青染料,该光干扰层能利用选自波长为620nm-690nm范围内的激光进行记录以及再现,选自该光干扰层的该波长范围的激光的折光率 n 为1.6-4.0,消光系数 k 为0.01-0.45,而且通过可见紫外分光光度计测得的该光干扰层的最大吸收峰波长以及第2大吸收峰波长在500nm-655nm的范围内的光信息记录媒体;

此外,本发明还提供了(2)色素层中包含1种或多种三甲炔花青染料的上述

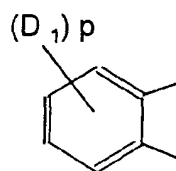
(1)的光信息记录媒体；(3)三甲炔花青染料为下列通式 [化 1]表示的化合物的上述(2)的光信息记录媒体；(4)三甲炔花青染料为环式结构 A 和 A'互不相同的非对称型三甲炔花青染料的上述(3)的光信息记录媒体。



5

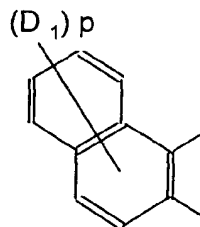
[化 1]

{A 可以用下列通式[化 2] -[化 5]中的任何一个表示；



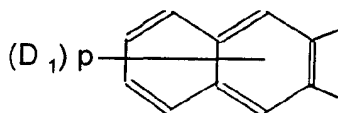
10

[化 2]



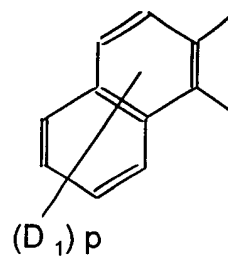
15

[化 3]



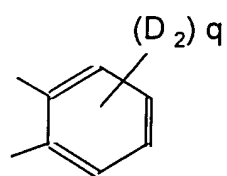
20

[化 4]



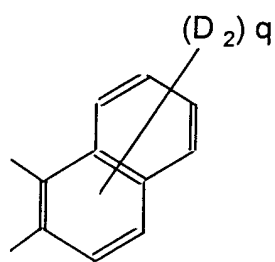
[化 5]

5 A'可以用下列通式[化 6]-[化 9]中的任何一个表示;



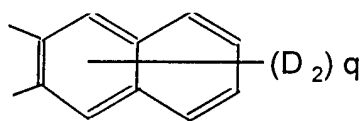
[化 6]

10



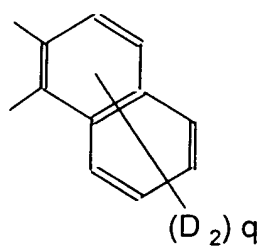
[化 7]

15



[化 8]

20



[化 9]

A 和 A'可以是同种化合物也可以是不同种化合物(但 D₁ 和 D₂ 分别表示选自氢原子、烷基、烷氧基、羟基、卤原子、羧基、烷氧基羰基、烷基羧基、烷基羟基、芳烷基、链烯基、烷基酰胺基、烷基氨基、烷基磺酰胺基、烷基氨基甲酰基、烷基氨磺酰基、烷基磺酰基、苯基、氰基、酯基、硝基、酰基、烯丙基、芳基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、苯基偶氮基、吡啶并偶氮基、烷基羰基氨基、磺酰胺基、氨基、烷基磺酸基、硫氰基、巯基、氯磺酸基、烷基甲亚胺基、烷基氨基磺酸基、乙烯基以及磺酸基的取代基,两者可以同种也可以不同种, p 和 q 表示取代基的个数,分别为 1 或大于 1 的整数); R 和 R'表示取代或不取代的选自烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羧基、烷氧基、烷基羟基、芳烷基、链烯基、烷基酰胺基、烷基氨基、烷基磺酰胺基、烷基氨基甲酰基、烷基氨磺酰基、羟基、卤原子、烷基烷氧基、卤代烷基、烷基磺酰基、金属离子或与烷基结合的烷基羧基或烷基磺酰基、苯基、苄基以及烷基苯基的取代基,两者可以同种也可以不同种; X⁻表示选自卤原子、PF₆⁻、SbF₆⁻、H₃PO₄、高氯酸、氟硼酸、苯磺酸、甲苯磺酸、烷基磺酸、苯羧酸、烷基羧酸、三氟甲基羧酸、高碘酸以及 SCN⁻等的阴离子}。

本发明是通过光干扰层利用波长在 620nm-690nm(λ_2)范围内的激光进行记录以及再现而形成的,本发明使这种光干扰层能运用于 DVD-R。

本发明的光干扰层是指有机色素材料形成的色素层、其他的有机材料或无机材料形成的层构成的经激光照射能形成含有单层或多层的色素层的记录层;除了记录层之外,还包括以调整光信息记录媒体的光学物理性质为目的,由树脂材料形成的被调整了折光率和膜厚的加强层;进一步包括色素层为多层时,在基板和色素层之间设置的中间层。光干扰层就是以上各层的总称。

作为光干扰层的上述 λ_2 的光学系数的折光率 n、消光系数 k 分别是 $1.6 < n < 4.0$, $0.01 < k < 0.45$,而且通过可见紫外分光光度计测得的光干扰层的最大吸收峰波长以及第 2 大吸收峰波长在 500-655nm 的范围内,将这些数据与 CD-R 的相应数据比较,前者的光学系数的限定范围对应于 CD-R 用的波长在 770nm-830nm(λ_1)的激光的光学系数的限定范围,两者有重叠的地方,但不完全相同。另一方面,后者的最大吸收波长的范围对应于 CD-R 在 600-750nm 的最大吸收波长的范围,位移到了比 CD-R 低的波长范围内。

如果 n, k 在上述范围之外,则不能保证记录前后的反射率以及推挽,也不能确保记录以及再现时的追踪以及记录后的调制。

为使上述光干扰层具有必要的光学系数、最大吸收峰波长的光学特性而对

其进行调整,包含在光干扰层中的单数或复数的色素层中较好的是含有1种或多种具有不同光学系数的三甲炔花青染料。含有多种三甲炔花青染料的色素层能以各种色素的吸收光谱合成的光谱表示,这种合成光谱很适合用于 DVD-R 中进行记录以及再现的激光。通过这些具有不同光学系数的色素的混合,将光学系数调整到了最恰当的值,得到这种具有最恰当的色素层的光干扰层,对于调整记录的敏感度很有好处。

DVD-R 中的三甲炔花青染料和使用于 CD-R 用的记录材料的五甲炔花青染料的碳原子数为5的分子主链相比,其分子主链的碳原子数为3,少2个碳原子,这样对应于 CD-R 的五甲炔花青染料的最大吸收波长在 600-750nm 的范围内, DVD-R 的最大吸收波长以及第2大吸收波长则存在于短波长的 500-655nm 的范围内。通过从这种三甲炔花青染料中选择出具有上述较好范围内的光学系数 n , k 的色素,得到利用 DVD-R 用的短波长激光进行记录以及再现的恰当的记录材料。

这种三甲炔花青染料由上述的通式[化1]表示,通式中的 A 可从上述通式[化2]-[化5]中任意选择, A' 可从上述通式[化6]-[化9]中任意选择,两者可以任意组合成化合物,例如通式[化2]和通式[化6]-[化9]分别组合,通式[化3]-[化5]也可以和通式[化6]-[化9]分别组合, A、A' 的取代基 $(D_1)_p$ 、 $(D_2)_q$ 中的 p 、 q 为1或大于1的整数,即2以上的整数。

就三甲炔花青染料而言,花青苷分子的左右环式结构,即三甲炔链一侧的可选自上述通式[化2]-[化5]中的任何一个的 A 和另一侧的可选自上述通式[化6]-[化9]中的任何一个的 A' 的环式结构,两者所选择的通式的环式结构较好的是组合成互不相同的非对称型三甲炔花青染料。这种化合物在上述 λ_2 的吸收波形较锐利,波尾不拖尾,色素层相当于单位膜厚的吸光度变大,记录效率上升,而且没有只形成对称型化合物时为调整不足的光学系数而需要添加其他的添加剂的必要。由于仅利用这种色素就能获得恰当的光学系数,所以可使用其单一组分,这样能抑制记录时的蓄热,使记录时的光信息不稳定性降低,记录敏感度上升。

通式[化1]中的 R、R' 较好的是互不相同,并能调整对溶剂的溶解度。而且, A、A' 分别具有取代基 $(D_1)_p$ 、 $(D_2)_q$, 这样能控制色素的耐湿性和耐气候性。通过改变 X 的种类控制由于激光引起的色素的热分解以及进行记录时槽的形状。

通过利用上述的三甲炔花青染料,使短波长的 620nm-690nm, 特别是

630nm-655nm 波长范围内的记录敏感度升高, 得到再现时信息稳定性、调制率、不对称性均良好的 DVD-R。

此外, 本发明中使用的色素的合成方法是 The Chemistry of Synthetic Dyes Vol 14 中记载的方法。

5 本发明的光信息记录媒体的制造方法就是制备溶解了以上述通式[化 1]表示的花青染料的色素溶液, 然后将它涂布在具有透光性的基板上。这种色素溶液包括氯仿、二氯乙烷、含氟醇等含氟类溶剂、甲基乙基甲酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、甲苯、环己酮、乙酰丙酮、双丙酮醇、甲基溶纤剂等溶纤剂类、二噁烷等。此时花青染料的混合比例较好的是 1 重量%-10 重量%。

10 本发明所用的基板包括玻璃、环氧树脂、甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚氯乙烯树脂、聚烯烃树脂等塑料。基板上还可以形成磁道沟纹或槽以及具有地址信号所必须的信号。

又, 将上述花青染料溶液涂于基板上时, 较好的是用旋转涂布法, 此种情况下, 其干燥后涂层的厚度达到惯用的合适的厚度即可。

15 本发明中被涂布的记录层中还可包含单线态氧淬灭剂、光吸收剂、游离基清除剂(吸收剂)等其他的化合物。

除了设置光干扰层, 还可设置反射层, 而且反射层上还可设有保护层, 基板面(激光射入的一侧)上也可设有保护层。

20 反射板是指通过蒸镀、溅射等操作而形成的 Au、Al、Ag、Cu、Pt 等的合金、或除此之外进一步添加了微量成分的合金等的金属膜等的高反射材料膜。保护层是指以保护光信息记录媒体以及提高耐气候性为目的, 利用旋转涂布的方法涂上紫外线硬化型树脂等放射线硬化型树脂的溶液, 再使之干燥后的涂层。

25 通过以上的各步就得到了基板上具有包含色素层的光干扰层, 还设置了反射层以及保护层等的光盘。这种光盘还可与至少具有光干扰层的其他同样构造或不同构造的光盘粘合, 或与其他基板粘合。

用于粘合的材料和方法包括紫外线硬化树脂、阳离子性硬化树脂、双面粘合板、热熔法、旋转涂布法、分配法(挤压法)、网版印刷法、辊涂法等。

30 具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行详细地说明。使用磁道间距长为 0.74 μm (还可以是 0.80 μm), 只有 wobble 信号(还可以与预先插入的信号并用)的聚碳酸酯基板, 光干扰层的色素层为属于上述通式[化 1]的化合物, ①由上述的通式[化 2]或[化 3]和通式[化 6]或[化 7]组成的色素; 其中, ②特别是 D₁、D₂均为氢原

子的色素;③ D_1 为甲基等低级烷基、 p 为 1、 D_2 为氢原子或甲基等低级烷基、 q 为 1 的色素(较好的是 A 、 A' 为苯环);特别是②、③中,④ R 、 R' 分别为乙基、丁基、戊基等低级烷基、且 R 、 R' 可以相同也可以不相同的色素;其中,⑤特别是 X 为高氯酸的阴离子或碘原子的阴离子的色素等分别为假吲哚类的三甲炔花青染料。将各自属于①-⑤的色素溶液经旋转涂布法涂布,形成色素层,再通过溅射法设置 Au 或 Al 的反射层,然后利用旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的保护层,最后通过经旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的粘合剂层将聚碳酸酯基板粘合在一起,得到粘合型的光盘。

使用的色素是分子主链的碳原子数为 3 的三甲炔链,经过添加各种官能团,使其最大吸收波长在 500-655nm 的范围内,特别是在 560-615nm 的范围内,其光学系数 n , k 分别在 $1.6 < n < 4.0$ 、 $0.01 < k < 0.45$ 的范围内,特别是能作为 $2.1 < n < 2.7$ 、 $0.03 < k < 0.41$ 的单一组分的色素进行选择;而且通过多种色素的混合,能选择出这个范围内最恰当的光学系数;特别是在 620-690nm 的范围内,使光学系数达到最恰当的范围;通过以上各步最终提供了利用 620-690nm,特别是 630-670nm 的激光进行记录以及再现的 DVD-R。

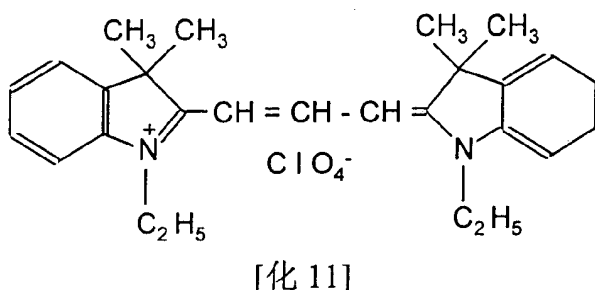
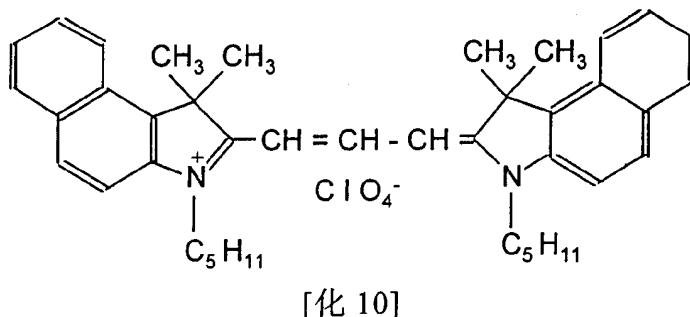
如果能使光学系数达到最适值,那么以推挽表示的追踪用信号的敏感度的调整、反射率的调整就变得很容易。而且,通过使用环式结构为非对称型的三甲炔花青染料,可通过缔合状态使只有色素形成的光干扰层的激光的吸收波形变得锐利,且波尾不拖尾。吸收波形变得锐利时,色素层相当于单位膜厚的吸光度变大,记录效率提高。此外,对应于环式结构为对称型的三甲炔染料除了将 2 种以上的色素混合之外没有其他的方法调整光学系数的现象,本发明却不用添加其他的添加物就能对光学系数进行调整,并能使用色素的单一组分。而且通过提高记录效率,抑制了记录时的蓄热,使记录时的信息不稳定性降低。

25 实施例 1

通过注塑成型法,将表面上形成有宽度为 $0.32\mu\text{m}$ 、深度为 100nm 、磁道间距为 $0.74\mu\text{m}$ 的螺旋状槽的厚度为 0.6mm 、外径(直径)为 $120\text{mm}\varnothing$ 的聚碳酸酯制成透明的基板。

然后将以下列[化 10]表示的三甲炔花青染料 NK-4285(波长 635nm 时 $n = 2.70$ 、 $k=0.41$)(日本感光色素研究所制造)和以下列[化 11]表示的三甲炔花青染料 NK-4270(波长 635nm 时 $n=2.41$ 、 $k=0.01$)(日本感光色素研究所制造)按 25:75 的重量比混合,把混合物溶解于 2,2,3,3-四氟-1-丙醇(东京化成社制造、以下

以 TEP 略称)中, 使混合物占 3 重量%, 利用旋转涂布法把以上的溶液涂在基板的表面, 由膜厚为 110nm 的感光色素膜形成光干扰层。



测得的光干扰层的最大吸收波长以及波长为 635nm 的激光的光学系数如表 1 所示。从表 1 可以看出, n , k 分别满足 $1.6 < n < 4$ 、 $0.01 < k < 0.45$ 的条件。

15 利用可见紫外分光光度计/U-4000((株)日立制作社制造)[吸光度(Abs)的激光波长在 400-800nm 的范围内]测定光干扰层的吸收光谱, 其结果由图 5 的点画线表示, 从图 5 可看出上述的光干扰层在 500-655nm 的范围内有最大吸收峰波长以及第 2 大吸收峰波长。

在光干扰层上面, 从基板 44mm $\varnothing$ 开始到 117mm $\varnothing$ 的全部范围内, 利用溅射法涂上膜厚为 80nm 的 Au 膜, 形成反射层。

20 在反射层上, 利用旋转涂布法涂上紫外线硬化树脂 SD-211(大日本油墨化学工业株式会社制造), 将这种涂膜放置在紫外线下照射, 使其硬化, 形成膜厚为 5 μ m 的保护膜。

25 在形成基板保护膜以及未形成保护膜的光干扰层上滴下紫外线硬化树脂 SD-318(大日本油墨化学工业株式会社)后, 将用与上述同样的方法成型的其他的基板置于其上, 在两者的缝隙中用旋转涂布法喷涂上树脂后, 再度用紫外线

照射重叠的基板,使其硬化,在从原来基板 32mm $\varnothing$ 开始到 120mm $\varnothing$ 的范围内,由树脂形成的厚度为 25 μ m 的粘合层将重叠的基板粘合在一起,制成粘合型光盘。

利用 NA(开口率(numerical aperture) = 0.6、激光波长 = 635nm 的 DDU-1000(Pulsetec 株式会社制造的记录器))以 3.5m/秒的线速度记录,用横河电机株式会社制造的时间间隔分析器/TA-320 测定利用以上的方法制成的光盘的信息不稳定性。根据 DVD 只读光盘说明书所载的标准, Data to Clock Jitter (信息不稳定性)是指以位速率 = 26.6Mbps(38.23nsec)为基准,使作为时间的二进制数据边缘信号的误差值 σ 标准化。关于信息不稳定性的评定标准为是否能调制出最小槽长为 0.4 μ m,线速度为 3.5m/秒的 EFM 信号。而且由于时间标准化后不能对错误的信号进行复调(译码器),所以 8 % 是其界限,较好的是在 8 % 以下,即最大为 8 %。

利用波长 650nm 的激光,测定表示追踪敏感度的推挽(Push Pull (以 PP 略称)),并对其进行评定。测定方法如图 6 所示,即把反射到激光(圆形)恰好射入槽时被分割成四部分的检测器(四分割型光检测器)的光量转变为电压,得出以 $(I_1+I_3)-(I_2+I_4)/(I_1+I_2+I_3+I_4)$ 表示的值。Y 轴的箭头表示沿切线方向(Tangential direction)。PP 较低时不能进行追踪,较好的是在 0.13 以上(不小于 0.13,即至少为 0.13 %)。此外,还利用波长为 650nm 的激光对反射率、记录后的调制率 I_3/I_{top} 、 I_{14}/I_{top} 进行测定。

I_{top} 为 HF(EFM)信号的最大反射光量,它与 I_{14} 的最大反射光量基本一致。 I_3 是经被记录的槽内的被记录的最短的槽衍射,与返回到物镜的光量一起在非槽部位被反射,由返回到物镜的光量的差得到的光学调制成分的信号。 I_{14} 是经被记录的槽内的被记录的最长的槽衍射,与返回到物镜的光量一起在非槽部位被反射,由返回到物镜的光量的差得到的光学调制成分的信号。

反射率较低时焦点不稳定,较好的是在 45 % 以上(不小于 45 %,即至少为 45 %)。

以上各项测定值的结果如表 1 所示。

本实施例中使用的色素为 2 种色素的混合物,任何一种都是三甲炔链的两侧的环式结构为对称型的色素,既能利用波长为 635nm 的激光进行记录,也能利用波长为 650nm 的激光进行再现,特别是反射率、推挽、调制率均升高,但信息不稳定性不升高。信息不稳定性不升高表示蓄热性也不升高,调制率、信息不稳定性良好表示再现敏感度良好。

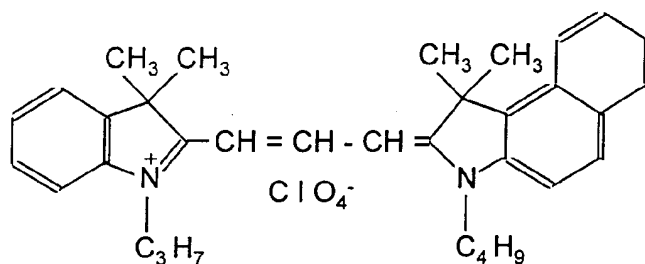
实施例 2

除了将实施例 1 中的 Au 换成 Al 进行溅射, 由厚度为 80nm 的 Al 膜形成反射层之外, 其他各步均与实施例 1 相同, 制成光盘, 对其进行与实施例 1 同样的记录, 其结果如表 1 所示。

- 5 实施例 2 的光盘仅与实施例 1 的光盘在反射层的材料方面有所不同, 它可通过波长为 635nm 的激光进行记录, 还可通过波长为 650nm 的激光进行再现, 信息不稳定性不升高, 推挽、调制率、反射率等性能也不比实施例 1 差。

实施例 3

- 10 将以下列[化 12]表示的三甲炔花青染料 NK-4321(日本感光色素研究所制造)溶解于 TEP 溶剂中, 使 NK-4321 占 3 重量%。利用旋转涂布的方法在上述基板的表面涂上以上的溶液, 由膜厚为 90nm 的感光色素膜形成光干扰层。



[化 12]

- 15 利用与实施例 1 同样的方法, 对光干扰层的最大吸收波长(最大吸收峰波长)以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定, 其结果如表 1 所示。利用与实施例 1 同样的方法测得的吸收光谱由图 5 中的实线表示。从图 5 可看出, 20 上述的光干扰层在 500-655nm 有最大吸收波长以及第 2 大吸收峰波长。

在光干扰层上, 利用溅射法在基板从 44mm $\varnothing$ 开始到 117mm $\varnothing$ 的全部范围内, 涂上膜厚为 80nm 的 Au 膜, 形成反射层。

- 与实施例 1 相同, 在反射层上利用旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的保护层, 通过利用与实施例 1 同样的方法由紫外线硬化树脂形成的粘合层, 25 将基板重叠粘合在一起, 制成粘合型的光盘。

利用与实施例 1 同样的方法, 对光盘进行记录, 其测定结果如表 1 所示。

实施例 3 中使用的色素的三甲炔链两侧的环式结构是非对称型的, 利用波长为 635nm 的激光可以进行记录, 利用波长为 650nm 的激光可以进行再现, 特别是推挽升高、信息不稳定性降低、调制率增大、反射率不降低。信息不稳

定性降低表示蓄热性也降低，调制率、信息不稳定性良好表示再现敏感度较好。

实施例 4

- 5 除了将实施例 3 中的 Au 换成 Al 进行溅射，由厚度为 80nm 的 Al 膜形成反射层之外，其他各步均与实施例 3 相同，制成光盘，对其进行与实施例 1 同样的记录，结果如表 1 所示。

实施例 4 的光盘仅与实施例 3 的光盘在反射层的材料方面有所不同，它可通过波长为 635nm 的激光进行记录，还可通过波长为 650nm 的激光进行再现，

- 10 特别是信息不稳定性降低，推挽、调制率、反射率等性能也不比实施例 3 差。

实施例 5

- 将以上述[化 12]表示的三甲炔花青染料 NK-4321(日本感光色素研究所制造)和以上述[化 10]表示的三甲炔花青染料 NK-4285 按 75：25 的重量比混合，
15 把混合物溶解于 TEP 溶剂中，使混合物占 3 重量%。利用旋转涂布法在用与实施例 1 同样的方法制得的基板上涂上以上的溶液，由膜厚为 100nm 的感光色素膜形成光干扰层。

利用与实施例 1 同样的方法，对光干扰层的最大吸收波长以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定，其结果如表 1 所示。

- 20 然后，在光干扰层上，利用溅射法在基板从 44mm $\varnothing$ 开始到 117mm $\varnothing$ 的全部范围内，涂上膜厚为 90nm 的 Au 膜，形成反射层。

与实施例 1 相同，在反射层上利用旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的保护层，通过利用与实施例 1 同样的方法由紫外线硬化树脂形成的粘合层，将基板重叠粘合在一起，制成粘合型的光盘。

- 25 利用与实施例 1 同样的方法，对光盘进行记录，其测定结果如表 1 所示。

- 实施例 5 中使用的色素为 2 种色素的混合物，其中之一的三甲炔链两侧的环式结构为非对称型(与实施例 3 的相同)，另一种的环式结构是对称型的(实施例 1 中的一种)，.为了调整光学系数，可在前者中添加少量的 k 值较大的后者，得到记录特性经过调整的光盘，它能通过波长为 635nm 的激光进行记录，也能
30 利用波长为 650nm 的激光进行再现，其信息不稳定性降低，反射率、推挽、调制率也较好。

实施例 6

除了将实施例 5 中的 Au 换成 Al 进行溅射, 由厚度为 80nm 的 Al 膜形成反射层之外, 其他各步均与实施例 5 相同, 制成光盘, 对其进行与实施例 1 同样的记录, 结果如表 1 所示。

- 5 实施例 6 的光盘仅与实施例 5 的光盘在反射层的材料方面有所不同, 它可通过波长为 635nm 的激光进行记录, 还可通过波长为 650nm 的激光进行再现, 其信息不稳定性降低, 推挽、调制率、反射率等性能也不比实施例 5 差。

实施例 7

- 10 将以上述[化 10]表示的三甲炔花青染料 NK-4285 溶解于溶剂类溶剂中, 使 NK-4285 占 3 重量%。利用旋转涂布法在用与实施例 1 同样的方法制得的基板上涂上以上的溶液, 由膜厚为 40nm 的感光色素膜形成光干扰层。

利用与实施例 1 同样的方法, 对光干扰层的最大吸收波长以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定, 其结果如表 1 所示。

- 15 然后, 在光干扰层上, 利用溅射法在基板从 44mm $\varnothing$ 开始到 117mm $\varnothing$ 的全部范围内, 涂上膜厚为 80nm 的 Au 膜, 形成反射层。

与实施例 1 相同, 在反射层上利用旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的保护层, 通过利用与实施例 1 同样的方法由紫外线硬化树脂形成的粘合层, 将基板重叠粘合在一起, 制成粘合型的光盘。

- 20 利用与实施例 1 同样的方法, 对光盘进行记录, 其测定结果如表 1 所示。

- 实施例 7 中使用的色素的三甲炔链两侧的环式结构是对称型的, 实施例 7 的光盘能通过波长为 635nm 的激光进行记录, 也能利用波长为 650nm 的激光进行再现, 虽然不能说其推挽和反射率、再现时的调制率、信号不稳定性比其他的实施例好, 但与反射率较低、不能对调制率和信息不稳定性进行测定的后
25 述的比较例相比却好一些。

实施例 8

- 除了将实施例 7 的 Au 换成 Al 进行溅射, 由厚度为 80nm 的 Al 膜形成反射层之外, 其他各步均与实施例 7 相同, 制成光盘, 对其进行与实施例 1 同样的
30 的记录, 结果如表 1 所示。

实施例 8 的光盘仅与实施例 7 的光盘在反射层的材料方面有所不同, 它可通过波长为 635nm 的激光进行记录, 还可通过波长为 650nm 的激光进行再现,

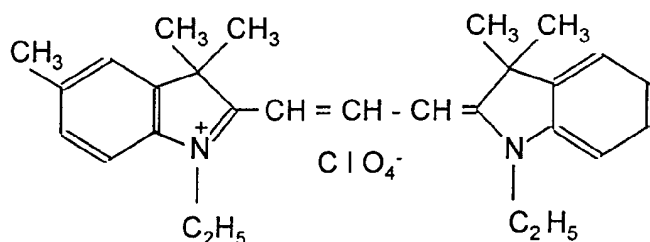
其推挽、调制率不比实施例 7 差，反射率、信息不稳定性与实施例 7 相同。

实施例 9

除了将实施例 7 中使用的以上述[化 10]表示的色素换成以下述[化 13]表示的三甲炔花青染料之外，其他各步均与实施例 7 相同，制成光盘，对其进行与实施例 1 同样的记录，测定结果如表 1 所示。

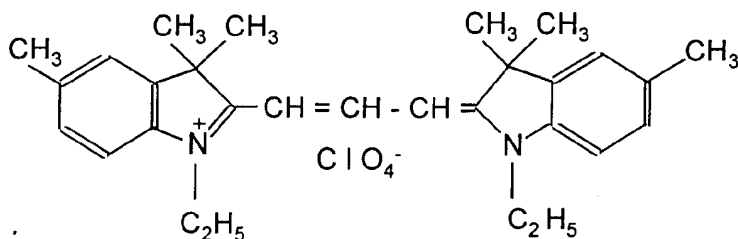
利用与实施例 1 同样的方法，对最大吸收波长以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定，其结果如表 1 所示。

实施例 9 中使用的色素的三甲炔链两侧的环式结构是对称型的，它与实施例 7 中使用的上述[化 10]相比，通式[化 1]的 A' 的苯环上是否有甲基的情况正好相反，实施例 9 的光盘可通过波长为 635nm 的激光进行记录，还能通过波长为 650nm 的激光进行再现。其推挽和反射率与实施例 7 相同，再现时的调制率比实施例 7 好，信息不稳定性虽然不能说优于其他的实施例，但没有后述的比较例中的不能测定的现象。



[化 13]

而且，把以上述[化 13]表示的色素换成以下述[化 14]表示的色素，也能得到同样的结果。



[化 14]

实施例 10

除了将实施例 9 的 Au 换成 Al 进行溅射，由厚度为 80nm 的 Al 膜形成反

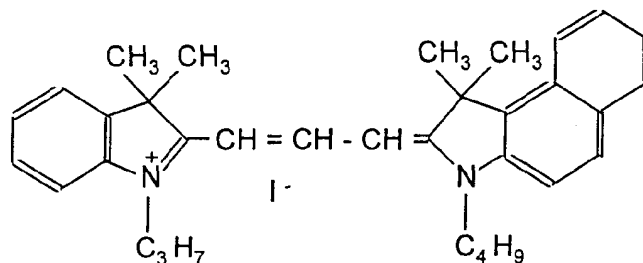
射层之外, 其他各步均与实施例 9 相同, 制成光盘, 对其进行与实施例 1 同样的记录, 结果如表 1 所示。

实施例 10 的光盘仅与实施例 9 的光盘在反射层的材料方面有所不同, 它可通过波长为 650nm 的激光进行记录以及再现, 其推挽、调制率不比实施例 9 差, 反射率、信息不稳定性与实施例 9 相同。

实施例 11

除了将实施例 3 中使用的以上述[化 12]表示的色素换成以下述[化 15]表示的三甲炔花青染料 NK-4370(日本感光色素研究所制造)之外, 其他各步均与实施例 3 相同, 制成光盘, 对其进行与实施例 1 同样的记录, 测定结果如表 1 所示。利用与实施例 1 同样的方法, 对最大吸收波长以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定, 其结果如表 1 所示。

实施例 11 中使用的色素的三甲炔链两侧的环式结构是非对称型的, 它与实施例 3 中使用的上述[化 12]相比, 只是通式[化 1]的 X 是高氯酸的阴离子还是碘原子的阴离子这方面有所不同, 可通过波长为 635nm 的激光进行记录, 还能通过波长为 650nm 的激光进行再现, 其反射率、推挽、调制率以及信息不稳定性等性能均与实施例 3 相同。



[化 15]

实施例 12

除了将实施例 11 的 Au 换成 Al 进行溅射, 由厚度为 80nm 的 Al 膜形成反射层之外, 其他各步均与实施例 11 相同, 制成光盘, 对其进行与实施例 1 同样的记录, 结果如表 1 所示。

实施例 12 的光盘仅与实施例 11 的光盘在反射层的材料方面有所不同, 它可通过波长为 635nm 的激光进行记录, 还可通过波长为 650nm 的激光进行再现, 特别是它的信息不稳定性降低, 推挽、调制率、反射率等性能也不比实施例 11 差。

比较例 1

将以下述[化 16]表示的五甲炔花青染料 NK-3219(日本感光色素研究所制造)溶解于溶纤剂类溶剂中, 使 NK-3219 占 3 重量%。利用旋转涂布法在用与实施例 1 同样的方法制得的基板上涂上以上的溶液, 由膜厚为 110nm 的感光色素膜形成光干扰层。

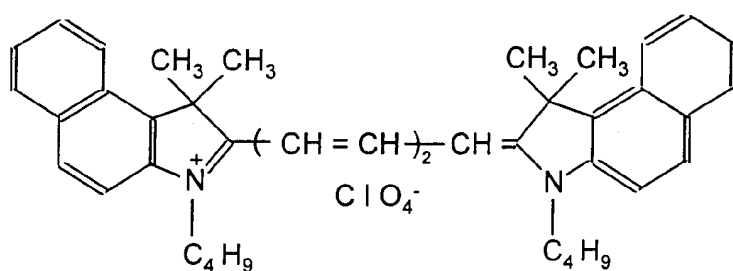
利用与实施例 1 同样的方法, 对光干扰层的最大吸收波长(最大吸收峰波长)以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定, 其结果如表 1 所示。利用与实施例 1 同样的方法测得的吸收光谱由图 5 中的虚线表示。从图 5 可看出, 上述的光干扰层在 600-750nm 有最大吸收波长以及第 2 大吸收波长。

10 然后, 在光干扰层上, 利用溅射法在基板从 44mm $\varnothing$ 开始到 117mm $\varnothing$ 的全部范围内, 涂上膜厚为 90nm 的 Au 膜, 形成反射层。

与实施例 1 相同，在反射层上利用旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的保护层，通过利用与实施例 1 同样的方法由紫外线硬化树脂形成的粘合层，将与上述相同的其他的基板重叠粘合在一起，制成粘合型的光盘。

15 利用与实施例 1 同样的方法, 对光盘进行记录, 其测定结果如表 1 所示。

比较例 1 中使用的色素是五甲炔花青，其最大吸收波长在长波长一侧，光学系数 k 不能满足 $0.01 < k < 0.45$ 的条件，其结果是反射率低、不能得到再现时的数据、不能通过波长为 650nm 的激光进行再现。



[化 16]

比较例 2

将以下述[化 17]表示的酞菁染料溶解于溶纤剂类溶剂中，使酞菁染料占 325 重量 %。利用旋转涂布法在用与实施例 1 同样的方法制得的基板上涂上以上的溶液，由膜厚为 90nm 的感光色素膜形成光干扰层。

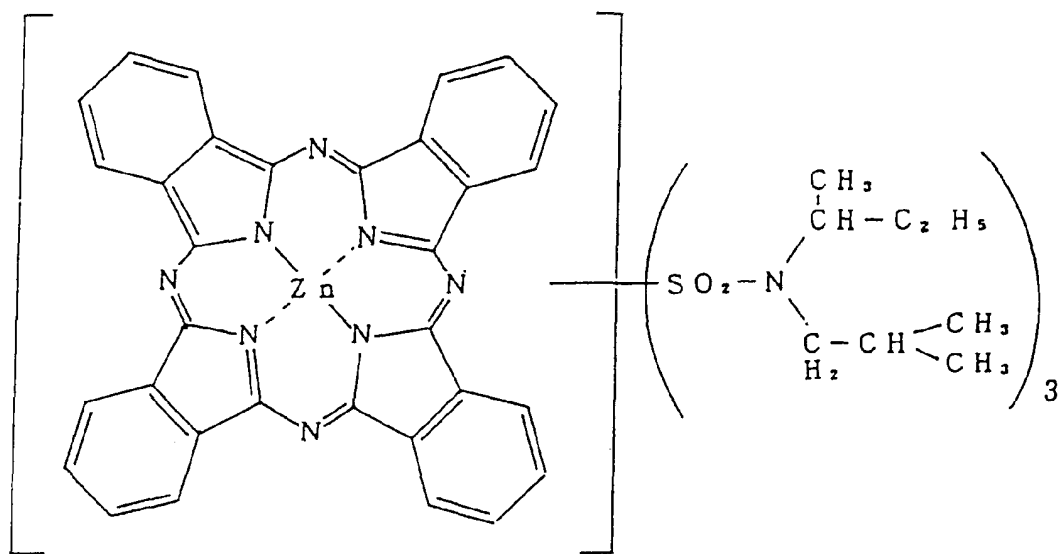
利用与实施例 1 同样的方法, 对光干扰层的最大吸收波长(最大吸收峰波长)以及波长为 635nm 的激光的光学系数进行测定, 其结果如表 1 所示,

然后，在光干扰层上，利用溅射法在基板从 44mm $\varnothing$ 开始到 117mm $\varnothing$ 的全部范围内，涂上膜厚为 100nm 的 Au 膜，形成反射层。

与实施例 1 相同，在反射层上利用旋转涂布法形成原料为紫外线硬化树脂的保护层，通过利用与实施例 1 同样的方法由紫外线硬化树脂形成的粘合层，
5 将与上述相同的其他的基板重叠粘合在一起，制成粘合型的光盘。

利用与实施例 1 同样的方法，对光盘进行记录，其测定结果如表 1 所示。比较例 2 的光盘的反射率和推挽均较差，不能进行记录。

比较例 2 中使用的色素是酞菁染料，不是具有甲炔链的花青染料，其光学系数 k 不能满足 $0.01 < k < 0.45$ 的条件，其结果是反射率低、不能得到再现时
10 的情况、不能通过波长为 650nm 的激光进行再现。



[化 17]

表 1

		最大吸收 波长	光学系数		反射率 (%)	推挽 (%)	调制率		信息不 稳定性 (%)	记录
			*				$\frac{I_3}{I_{top}}$	$\frac{I_{14}}{I_{top}}$		
		$\lambda(\text{nm})$	n	k						
实 施 例	1	575	2.50	0.10	80	0.50	24	85	8	可能
	2	575	2.50	0.10	70	0.45	23	70	8	可能
	3	585	2.42	0.05	65	0.50	25	84	6	可能
	4	585	2.42	0.05	60	0.40	23	70	7	可能
	5	585	2.43	0.07	60	0.45	27	84	7	可能
	6	585	2.43	0.07	55	0.40	26	70	7	可能
	7	615	2.70	0.41	50	0.25	15	70	8	可能
	8	615	2.70	0.41	50	0.20	12	60	8	可能
	9	562	2.12	0.03	50	0.30	25	82	8	可能
	10	562	2.12	0.03	50	0.25	22	72	8	可能
	11	585	2.68	0.10	65	0.50	25	83	7	可能
	12	585	2.68	0.10	60	0.40	24	70	7	可能
比 较 例	1	710	2.01	1.08	8	0.30	-	-	-	可能
							(不能测定)			
	2	673	1.58	0.53	10	0.30	-	-	-	可能
							(不能测定)			
*波长为 635nm 的激光的膜的值										

从以上所述的结果可看出，可以对本申请的发明加以至少一种以下的限定，如反射率不小于 45 %、推挽不小于 0.13 % (较好的是不小于 0.20 %)(三甲

5 快链两侧的环式结构是非对称型时或三甲快链两侧的环式结构是数个对称型混合而成时，推挽不小于 0.40 %)、信息不稳定性不大于 8 % (三甲快链两侧的环式结构是非对称型时不大于 7 %)、 I_{14}/I_{top} 不小于 60 % (较好的是不小于 70 %)。

上述本申请的发明中，通式[化 1]可限定在上述通式的种种组合的一部分

10 中，或作为实施例、较好的例子而例举的花青染料的一部分或全部中，还可以限定在所有上述的事项中。

本发明使用了经适当选择的对应于高密度的记录以及再现用的短波长激光的光学系数以及最大吸收波长的记录材料。选择具有恰当光学系数的记录材料是通过对色素结构的选择而进行的，即为了调整色素的光学系数，使用了三

15 甲快链两侧的环式结构是非对称型的三甲快花青染料的单一组分，而不使用任

何其他的添加物，这样抑制了记录时的蓄热，使记录时的信息不稳定性降低，记录敏感度提高。选择具有恰当光学系数的记录材料还可通过多种色素的并用来进行，提供了能够调整记录敏感度的光信息记录媒体。

以下是对图的简单说明。

5 图 1 表示经模拟的波长为 620nm 时的折光率 $n = 4.0$ ，此时对应于消光系数 k 不同的膜厚的反射率的变化。

图 2 表示经模拟的波长为 620nm 时的消光系数 $k=0.2$ ，此时对应于折光率 n 不同的膜厚的反射率的变化。

10 图 3 表示经模拟的波长为 690nm 时的折光率 $n=4.0$ ，此时对应于消光系数 k 不同的膜厚的反射率的变化。

图 4 表示经模拟的波长为 690nm 时的消光系数 $k = 0.2$ ，此时对应于折光率 n 不同的膜厚的反射率的变化。

图 5 表示本发明的实施例以及比较例的感光色素膜的吸收光谱。

图 6 对推挽的计算方法进行了说明。

15

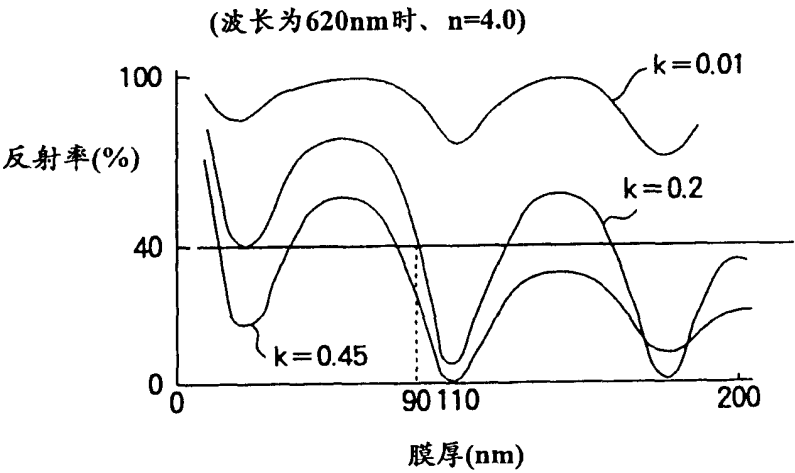


图 1

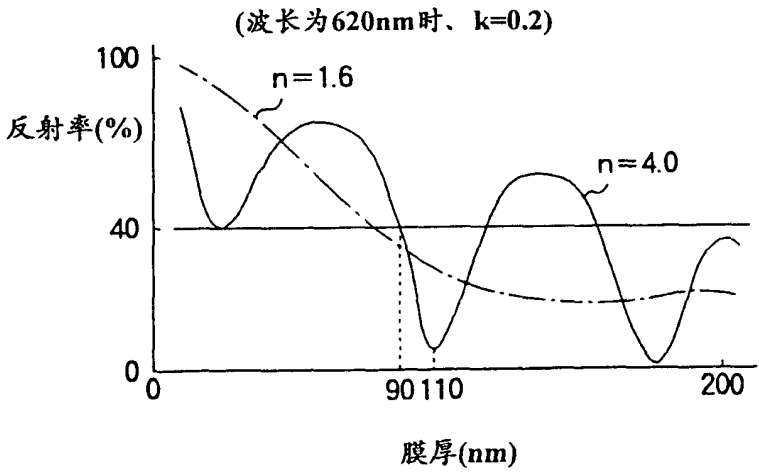


图 2

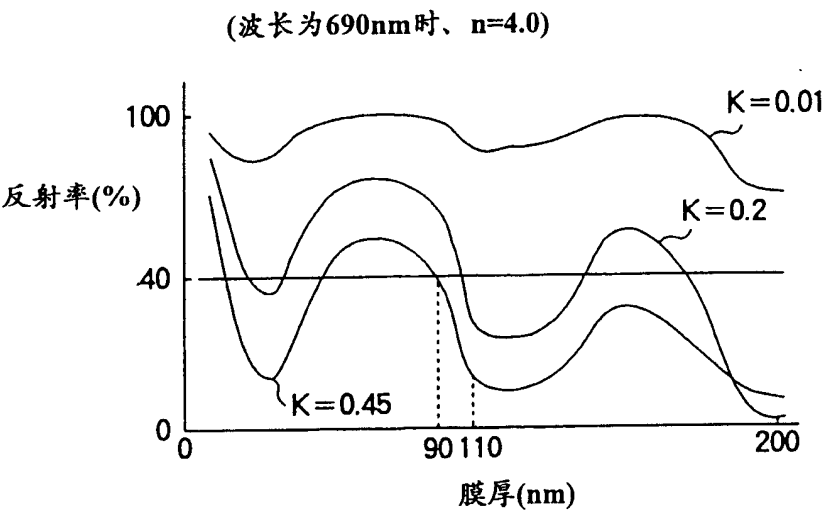


图 3

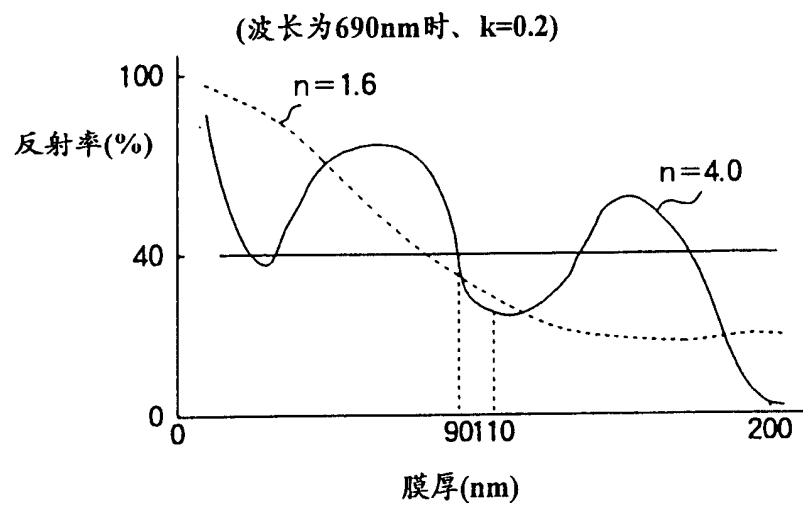


图 4

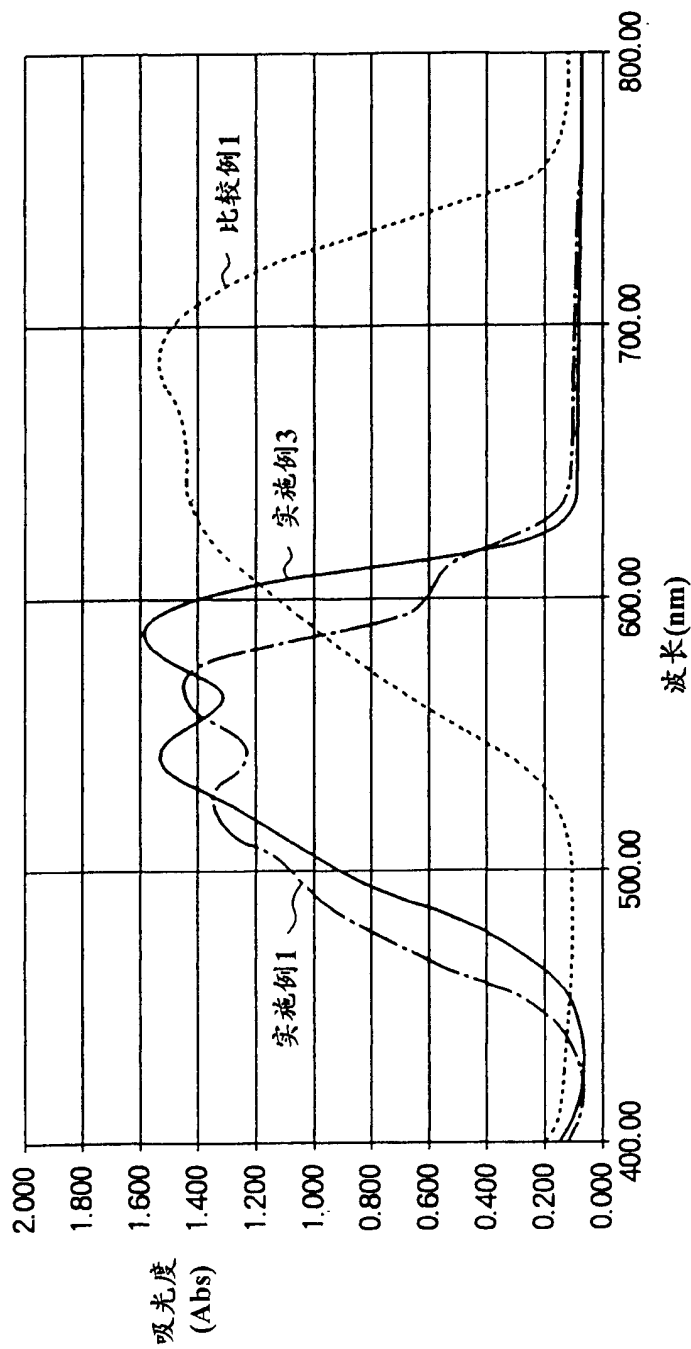


图 5

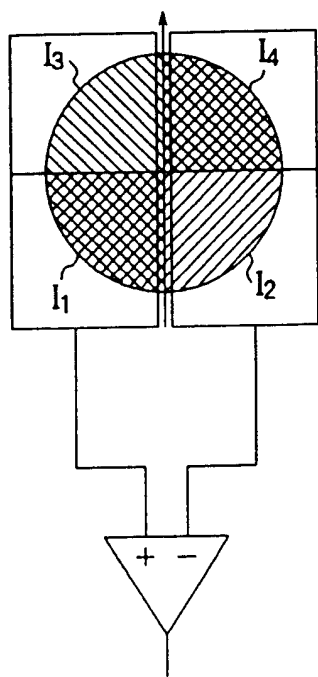


图 6